

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Зеленского Михаила Евгеньевича

«Редокс-условия как фактор рудоносности, метасоматоза и фракционирования элементов в мантии и надсубдукционных магмах», представленную на соискание учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых»

Диссертационная работа Зеленского Михаила Евгеньевича посвящена исследованию важнейшей фундаментальной проблемы в области геологических наук – поведению вещества в зонах субдукции литосферных плит на границе субдуцирующая плита – мантийный клин. Особое значение в этих системах имеет редокс-потенциал, который во многом определяет процессы, протекающие при взаимодействии вещества субдуцирующей плиты с мантией и в надсубдукционных магмах. Актуальность этой проблемы подтверждается сотнями статей, которые опубликованы в отечественных и зарубежных научных изданиях.

Есть три момента, которые, на мой взгляд, выделяют диссертационную работу в ряду исследований по этой теме. Первый – уникальность фактического материала. Этот материал был собран в течение многолетней полевой работы. Обладая огромным опытом и научной интуицией, автор собрал и обработал материал, по количеству и качеству, наверно, не имеющий аналогов в мире. Приведу один пример в пользу этого утверждения из раздела 4.3: «Среди ~200 000 исследованных кристаллов оливина было обнаружено около 1200 зерен, содержащих сульфидные глобулы. Для дальнейших исследований были отобраны только кристаллы с крупными сульфидными глобулами (≥ 20 мкм) и сульфидными «роями». Второй момент – набор методов, использованных при изучении отобранных образцов, и список лабораторий, в которых анализы выполнялись. Без перечисления всех методов можно утверждать, что для решения задач работы автор использовал полный набор методов, доступных в отечественных и зарубежных лабораториях. В ряде случаев определения одним методом дублируются в разных лабораториях, и анализы одного образца – разными методами (напр., СЭМ-ЭДС и ЛА-ИСП-МС). Такой подход свидетельствует в пользу достоверности результатов. Третий момент – сочетание исследования природных объектов и эксперимента. Только редкие работы в области геохимии глубинных геосфер используют такой подход. Как экспериментатор могу сказать, что диссертацию отличают сложные экспериментальные системы, которые изучены с помощью оригинальных и трудоёмких методов (в работу включены результаты более 100 экспериментов). Об актуальности задач, решённых в

диссертационной работе, и достоверности результатов говорит список публикаций. Это 16 статей в высокорейтинговых научных журналах, большая часть – Q1. Отмечу, что автор является экспертом ещё в одной области, которая не вошла в диссертацию. Это геохимия продуктов фумарольной деятельности вулканов. Автор – один из немногих активных практикующих вулканологов (т.е. исследователей, работающих непосредственно на сложных и опасных объектах – действующих вулканах). Опыт работы в этой области обусловил высокий уровень экспериментальной части диссертации, оригинальность экспериментальных методик, качество обработки данных и достоверность результатов их анализа.

Диссертационная работа объёмом 259 страниц включает 98 рисунков и 43 таблицы, состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 348 наименований.

Во вводной части изложены общие сведения о работе. Процессы взаимодействия пород мантийного клина с субдуцирующей плитой включают генерацию магм и прирост континентальной коры. Эти процессы вызывают преобразования мантийных пород, которые сопровождаются изменениями поведения многих рудных металлов. Важнейшим параметром, определяющим геохимические особенности (или поведение химических элементов) зон субдукции является редокс потенциал. В течение последних 20 лет среди геохимиков широко обсуждается вопрос о редокс-состоянии расплавов и пород в зонах субдукции. Примитивные лавы островных дуг являются умеренно окисленными и отвечают редокс условиям $\sim\text{QFM}+1-2$, в то время как условия выплавления базальтов срединно-океанических хребтов MORB близки к QFM. Вопрос о механизме окисления мантийных магм остаётся открытым: наследуется ли редокс потенциал лав островных дуг из мантийного источника, или окисление происходит при взаимодействии с веществом слэба? Каков механизм взаимодействия компонентов, поступающих из слэба, с породами мантийного клина? Каково влияние редокс состояния вещества мантийного клина на концентрирование рудных металлов? Необходимость решения этих вопросов обуславливает актуальность диссертации. Кроме того, во введении отражены цели и задачи работы, представлен фактический материал и методы исследования, сформулированы защищаемые положения и обоснована научная новизна и практическая значимость работы. Замечание: Рисунок 1 «Взаимосвязи между сущностями защищаемых положений диссертации и исследуемыми объектами», на мой взгляд, является рабочим материалом автора и представляется необязательным для включения в диссертационную работу.

Глава 1 посвящена изучению взаимодействия оливина с водой при параметрах мантийного клина над субдугирующей плитой, в области за пределами устойчивости серпентина. На мой взгляд, эта глава является блестящим исследованием и позволяет существенно продвинуться в понимании процессов, определяющих редокс состояние пород мантийного клина. Природный материал включает ксенолиты и магнезиальные базальты вулканов Камчатки и Курильских островов, дунитовый ксенолит из базальтового потока вулкана Хуалалаи (Гавайские острова). Во включениях в кристаллах мантийного оливина пород вулканов Камчатки обнаружены дочерние фазы магнезиального магнетита (шпинели) и установлено, что объём фаз (кристаллов) пропорционален объёму флюида в широком диапазоне объёма включений. При этом флюидно-шпинелевые включения окружены ореолами высокомагнезиального оливина, а шпинель в них характеризуется повышенным содержанием Fe^{3+} . Таким образом, анализ кристаллов оливина мантийных ксенолитов позволил установить, что протекание реакций окисления железа сопровождается образованием магнезиального магнетита (шпинели) и повышением магнезиальности прилегающих к включению участков оливина. Диффузионная миграция водорода, образовавшегося при окислении железа, за пределы кристаллов оливина обоснована отсутствием восстановленных фаз во включениях. Экспериментальная часть главы посвящена установлению реакций оливина с водой. Опыты выполнены в системах с буферированием летучести кислорода и без него. Результаты опытов показали, что при летучести кислорода, задаваемой буфером Ni-NiO и ниже, происходит эффективное окисление двухвалентного железа оливина с образованием магнезиального магнетита (шпинели), аморфного кремнезёма и выделения водорода. То есть вода реагирует с оливином, обуславливая его перекристаллизацию и окисление Fe^{2+} . Таким образом, результаты изучения мантийных кристаллов оливина подтверждены экспериментом. В третьей части главы приводится термодинамическое обоснование реакции взаимодействия оливина (фаялита) с водой. Расчёт выполнен на высоком уровне. Несмотря на упрощение системы, использованный автором *оригинальный метод* позволил получить *новую информацию* о состоянии системы и степени протекания реакции фаялит-вода в зависимости от PT параметров, и подтвердить результаты анализа природного материала и данные опытов. Расчёт убедительно свидетельствует в пользу идеи о возможности окисления Fe^{2+} в оливине водой с образованием шпинели. В отличие от опубликованных ранее данных (напр., Frost, Ballhaus, 1998), новый метод расчёта позволил показать, что реакция окисления эффективно протекает уже при летучести кислорода, близкой к буферу QFM. Снижение активности кремнезёма в системе приводит к росту летучести водорода, то есть реакция окисления Fe^{2+} будет протекать более

эффективно и в более восстановленных системах. В обсуждении результатов обоснованы механизмы удаления водорода и кремнезёма из оливина с упором на его перекристаллизацию. Оценена роль оливин-содержащих пород в определении редокс-потенциала системы. *Изложенные материалы полностью обосновывают первое защищаемое положение.*

К Главе 1 есть несущественные замечания.

С. 14. В работе Iacovino et al. (2020) основной вывод об окисленной природе флюида ($\sim QFM+2$), отделяющегося при дегидратации серпентина, основан на эксперименте. Расчёт в этой работе дополняет и подтверждает эксперимент.

С. 15. «Молекулярный водород (H_2) также присутствует в глубинных флюидах, однако его стабильность определяется равновесиями окислительно-восстановительных реакций...». Реакции окисления сероводорода и диссоциации воды относятся не к стабильности молекулярного водорода, а определяют его количество (концентрацию во флюидной фазе).

С. 15. «Генерация дополнительных количеств H_2 с соответствующим восстановлением флюида возможна в условиях, когда кислород воды окисляет компоненты с низкими степенями окисления». Кислород воды не может быть окислителем. Окислителем в данном случае является водород воды, который восстанавливается с образованием молекулярного водорода H_2 .

С. 24. «включения в магматическом оливине почти всегда содержат двухфазный водный флюид». Флюид не может быть двухфазным. Лучше говорить о двухфазных флюидных включениях.

Табл. 1.6. Главная реакция: « Fe^{2+} восстанавливает H_2 из H_2O » В H_2O нет молекулярного водорода. Восстанавливается водород воды, или H^+ если говорить о формальной степени окисления. В данном случае проще было бы написать реакцию, тем более что она «главная».

Глава 2 посвящена изучению реакций оливина с водным флюидом, содержащим серу. Глава состоит из трёх частей: изучения природного кристалла оливина, экспериментального исследования взаимодействия оливина с H-O-S флюидом, и термодинамического моделирования. Анализы выполнены комплексом методов, включающих СЭМ, рамановскую спектроскопию, вторично-ионную масс-спектрометрию SIMS. Для определения форм серы после закалки опытов использовались методы «мокрой» химии и гравиметрии в сочетании с оригинальным методом отбора пробы. Железо (II, III) определялось качественным анализом.

Обнаруженный автором ксенокрист природного оливина, содержащий одновременно флюидные, расплавные включения и глобулы сульфидов в обоих типах включений – весьма редкое явление. Этот образец позволил выявить важные геохимические особенности флюидно-магматической системы, в которой кристалл образовался. Автор детально изучил включения, установил дочерние фазы, определил концентрацию летучих компонентов в расплавных включениях и состав расплава. Приведены данные по физико-химическим параметрам кристаллизации оливина. Установлены различия в составе сульфидных глобул: высоконикелевый моносульфидный твёрдый раствор с примесью меди во флюидном включении и богатый медью и бедный никелем сульфид – в расплавном. Предложены две гипотезы образования сульфида во флюидных включениях. Для выбора правильной гипотезы и её верификации выполнено экспериментальное исследование. Такой метод решения проблемы – сочетание детального исследования природного кристалла с экспериментом, можно назвать уникальным.

Эксперимент по взаимодействию оливина с сера-содержащим флюидом выполнен при температуре 900-1200 °С, давлении 0.5 – 2.8 ГПа. Часть опытов выполнена с внешним буфером летучести кислорода. Использовались установки высокого давления с внутренним нагревом и установка «поршень-цилиндр». Сера вводилась в экспериментальную систему (ампулу) в виде SO₂, причём состав флюидной фазы менялся от чистого SO₂ до 10 мас.% SO₂ в воде. Такой набор экспериментальных методов и тщательность анализа продуктов опытов впечатляют. В результате установлено, что реакция оливина с исходно окисленным флюидом в широком диапазоне редокс потенциала системы (железо-вюстит ÷ никель-бунзенит) приводит к образованию сульфидов железа и никеля + ортопироксен, а кремнезём концентрируется во флюидной фазе. При этом закономерно меняются формы серы во флюиде и образуется сероводород. В условиях буферов никель-бунзенит и магнетит-гематит образуется сульфат магния. Этот факт обсуждается в разделе 2.6, где приводятся реакции взаимодействия сульфата магния с силикатами, содержащими Са. Используя природный материал и эксперимент автор показал возможность такой реакции, в ходе которой образуется сульфат кальция. В целом, представленный материал показывает возможность образования сульфидов и сульфидных расплавов при метасоматическом преобразовании оливина флюидами, содержащими серу, в условиях взаимодействия слэб – мантийный клин.

Замечания.

Глава недостаточно чётко структурирована. Данные по методике изучения природного образца перемешаны с экспериментом. В связи с этим возникают повторы в методической

части. Например, второй абзац на с. 48 с описанием методов анализа природного кристалла повторяется на с. 56-57, где опять обсуждаются «инструментальные методы анализа» природного и экспериментальных образцов. Это описание методов анализа разделено детальным описанием экспериментальной методики, и чтобы собрать воедино аналитические методы читатель должен вспомнить о том, что было до этого описания. Раздел 2.3, в котором автор возвращается к природному образцу, опять начинается со слов «Исследование было инициировано находкой фенокристалла магматического оливина с роем флюидных включений». Зачем начинать 2 раза исследование одного кристалла? При оформлении главы автору следовало придерживаться общепринятой структуры научных работ: постановка задачи – методы исследования – результаты – обсуждение результатов, а не перекладывать эту работу на читателя.

С. 49. Не приводится методика расчёта концентраций летучих компонентов расплавных включений. Автор ограничивается ссылкой на работу Gurenko (2021). Обработка данных SIMS – нетривиальная задача, и метод расчёта хотя бы вкратце следовало привести.

Раздел 2.4 «Эксперименты в системе Н-О-S флюид-оливин». Тальк, обнаруженный в продуктах опытов, автор рассматривает как фазу, образовавшуюся при экспериментальных *PT* параметрах. Однако эти параметры находятся за пределами поля устойчивости талька (напр., Pawley, Wood, 1995), и устойчивой фазой является энстатит. Вероятно, тальк образовался при закалке и его следовало исключить из обсуждения реакций, протекающих в системе при параметрах опытов. Отмечу, что этот «артефакт» не влияет на формулировку защищаемого положения.

Раздел 2.5 «Термодинамическое моделирование и механизмы реакций». Термодинамическое описание системы представляется излишне упрощённым. Во-первых, из табл. 2.8 остаётся неясным, какие данные использованы для минералов фаялита, либенбергита (Ni_2SiO_4) и талька. Из таблицы следует, что это механическая смесь окислов. Однако термодинамические данные для этих минералов хорошо известны и следовало их использовать (напр., Robie, Hemingway, 1995). В модельной системе отсутствуют твёрдые растворы, хотя в реальных системах образуются именно они. Такие упрощения могут привести к ошибкам при расчёте фазового состава системы. Во-вторых, флюидную фазу автор рассматривает как идеальную смесь идеальных газов, т.е. коэффициенты летучести компонентов смеси (включая соединения серы) приравнены к единице (на стр. 77 сказано, что «Все летучести газообразных компонентов были приняты равными единице», хотя речь здесь идёт о коэффициентах летучести). При *PT* параметрах, для которых выполнен расчёт, это приближение является неудовлетворительным. Уже при давлении 0.2 ГПа плотность флюида равна 0.33 г*см^{-3} , т.е. эта фаза уже не является

малоплотным флюидом, где взаимодействие между компонентами идеальное, а при 1 ГПа плотность 0.81 г*см^{-3} отвечает плотному водному раствору (флюиду). Расчёт без учёта коэффициентов летучести в этих случаях некорректен, а его результаты не отражают реального состояния системы. В тексте и на рисунках не указано, каким условиям (или минеральному буферу) отвечает редокс-потенциал модельной системы.

Тот же раздел, стр. 83, первый абзац. «Реакции (2.10) – (2.11) не соответствуют «классическому» определению диспропорционирования, известному из химии.» Непонятно, что такое «классическое» определение диспропорционирования. Реакция (2.10) – окисление SO_2 с образованием SO_3 , реакция (2.11) – восстановление SO_2 с образованием H_2S . Сумма реакций и даст реакцию диспропорционирования. Полагаю, что термодинамические расчёты не являются обязательной частью Главы 2. ***Результаты исследования природного образца в сочетании с тщательно спланированным и выполненным на высоком уровне экспериментом полностью отвечают на те вопросы, которые ставит автор, и являются вполне достаточными для обоснования второго защищаемого положения.***

В Главе 3 представлены результаты изучения ксенолитов ультраосновного состава в андезитах и базальтах молодых пирокластических потоков вулкана Шивелуч (с акцентом на метасоматический гарцбургит). Ортопироксен и оливин гарцбургитов содержат включения сульфидов. Для изучения ксенолитов использованы методы СЭМ, РСМА, ЛА-ИСП-МС и рамановской спектроскопии. Определены формы серы и её изотопный состав. Установлено обогащение никелем включений моносульфидного твёрдого раствора в ортопироксене по сравнению с оливином и присутствие сульфидов меди в ортопироксене. Интерпретация результатов детального изучения гарцбургитов позволила подтвердить, что метасоматизированные гарцбургиты Шивелуча образовались на мантийных глубинах в результате частичного метасоматического замещения оливина в исходном дунитовом протолите на вторичный ортопироксен. Важным аспектом представляется обнаружение ангидрита в гарцбургитовых ксенолитах, образование которого автор объясняет метасоматическими процессами с участием производных слэба – флюидов или водных силикатных расплавов. В пользу этого вывода свидетельствуют и результаты определения изотопного состава серы. Автор обосновывает образование сульфидов, содержащих никель, метасоматическим преобразованием оливина в ортопироксен и реакцией высвободившегося из оливина никеля с сульфидной серой, которая присутствует в системе наряду с сульфатной. В целом глава хорошо структурирована, рисунки и подписи к ним удачно дополняют текст и упрощают работу

читателя. *Представленный материал и его интерпретация полностью обосновывают третье защищаемое положение.*

Замечание. Метасоматическое преобразование оливина с образованием ортопироксена и сульфида никеля автор разбивает на две реакции. В первой реагентом является протон, во второй – сульфид-ион. Представляется более удачным объединение этих реакций и использование сероводорода в качестве реагента, поскольку диссоциация сероводорода при параметрах системы незначительна и продукты кислотного выщелачивания, по-видимому, отсутствуют.

Глава 4 посвящена исследованию фенокристов оливина базальтов вулкана Толбачик, содержащих сульфидные глобулы. Часть кристаллов была нагрета до 1200 °С с последующей быстрой закалкой для гомогенизации материала сульфидных глобул. Часть сульфидных глобул была извлечена из кристаллов с последующим анализом методами XRF и СЭМ-ЭДС (в полированных шашках). Это крайне трудоёмкие методы пробоподготовки. Выполнены многочисленные анализы валового состава сульфидных глобул, анализы фаз в точках методом РСМА и определение фазового состава сульфидов. «Пористая» структура сульфидов и присутствие микропузырьков на поверхности глобул интерпретированы как следствие выделения флюида, растворённого в сульфидном расплаве. Показано, что для сульфидных включений в фенокристах оливина вулкана Толбачик редокс условия отвечали $QFM + 1 \div 1.5$ и согласуются с условиями для базальтовой магмы извержения Толбачик-1941. При этом высокая концентрация серы в расплавах Толбачика способна приводить к сульфидной ликвации, которая проявляется на локальном уровне даже в таких относительно окислительных условиях. Используя R-фактор – отношение масс взаимодействующих силикатного и сульфидного расплавов, автор показал, что насыщение капель сульфидного расплава в магмах Толбачика халькофильными металлами (медь, никель) возможно уже на раннем этапе их образования. *Изложенные материалы обосновывают четвёртое защищаемое положение.*

Замечание. **Рис. 4.6., 4.18.** Ось ординат следовало бы представить не в линейном, а в логарифмическом масштабе для отображения всех данных.

В **Главе 5** изложены результаты изучения сульфидных глобул в фенокристах оливина базальтов вулкана Толбачик. Использованы аналитические методы СЭМ-ЭДС и ЛА-ИСП-МС. В составе сульфидных глобул, наряду с главными элементами, определены содержания ЭПГ, Au, Ag и других примесей. Неоднородность временных развёрток сигнала ЛА-ИСП-МС позволила установить присутствие включений фаз благородных металлов в половине изученных глобул. «Видимые» включения, по

данным СЭМ-ЭДС, содержали микровключения фаз благородных металлов, в составе которых определены Pd, Ag, Te, Pt, Au, Pb и Bi. Полагаю, что автор представил уникальный фактический материал, который позволяет охарактеризовать состояние благородных металлов в островодужных базальтовых магмах. В качестве механизма образования сульфидных глобулей, содержащих включения фаз благородных металлов, автор обоснованно предлагает рассматривать эти фазы как центры, активирующие ликвацию. Этот механизм позволяет объяснить и большой разброс содержаний ЭПГ и Au в сульфидных глобулях.

Замечание. В главе не обсуждается связь представленного материала с главной целью работы – выявлением влияния редокс потенциала на процессы в надсубдукционных магматических системах. Краткое упоминание об этой связи было бы весьма полезным, даже если автору она представляется очевидной.

Глава 6 посвящена изучению состояния благородных металлов (ЭПГ, Au) в магматических и мантийных породах Камчатки. Особое внимание автор уделит методам химического анализа пород. Использовались концентрирование аналитов путём соосаждения с теллуром и метод изотопного разбавления, с контролем правильности результатов путём анализа международных стандартных образцов. В результате этой работы получен впечатляющий набор новых данных по содержанию ЭПГ, Au и ряда других металлов в вулканических породах Камчатки и мантийных ксенолитах (Табл. 6.3 – 6.5). Эти данные использованы при обсуждении поведения благородных металлов в процессах фракционирования магм и метасоматического преобразования мантийных пород Курило-Камчатской зоны субдукции, с акцентом на влияние редокс условий. Кроме того, автор установил важную особенность поведения ЭПГ в хромите мантийных ксенолитов, образовавшихся в островодужной обстановке. Содержание платиноидов иридиевой группы в хромите сильно зависит от редокс условий. Рост редокс потенциала (от относительно восстановительных до окислительных условий) приводит к росту содержания ЭПГ иридиевой группы в хромите. На этом основании сделано заключение о доминирующей роли окисленной хромшпинели в концентрировании Ir-ЭПГ в надсубдукционных магматических системах. Обнаружение автором включений фаз ЭПГ в силикатах и титаномagnetите магматических кумулятов может быть интерпретировано как образование этих богатых платиноидами включений в силикатном расплаве.

Замечания. **Рис. 6.1, 6.2** - ось ординат следовало бы представить не в линейном, а в логарифмическом масштабе для отображения всех данных.

Рис. 6.7. На диаграмме Ir-Cr, в дополнение к породам Камчатки, показаны данные для Урал-Аляскинских комплексов. На основании этого материала предполагается, что

механизм концентрирования ЭПГ в хромшпинели в разных обстановках и процессах один и тот же. В этой связи интересным представляется расширение круга объектов с включением, например, магматических хромитовых комплексов.

В целом, пятое защищаемое положение обосновано материалом, представленным в Главе 6 и других главах диссертации.

Заключение в кратком виде обобщает научные результаты диссертации и ещё раз подчёркивает её значимость.

Таким образом, в диссертации решена важная научная проблема – влияние окислительно-восстановительных условий на поведение вещества в надсубдукционных островодужных системах. Высказанные замечания не имеют принципиальный характер и не относятся к защищаемым положениям, которые достаточно обоснованы и апробированы публикациями в высокорейтинговых научных изданиях.

Диссертация полностью отвечает критериям, установленным в пп. 9-11, 13 и 14 Постановления Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 № 842 (ред. от 18.07.2026) «О порядке присуждения ученых степеней» а её автор, Зеленский Михаил Евгеньевич, заслуживает присвоения учёной степени доктора геолого-минералогических наук по специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых».

Тагиров Борис Робертович

- доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник;
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), лаборатория геохимии им. А.Е. Ферсмана;
- адрес: 119017 Москва, Старомонетный пер., д. 35;
- e-mail: boris1t@yandex.ru;
- телефон +7-916-015-87-19.

Я, Тагиров Борис Робертович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

29 сентября 2026 г.



Тагиров Б.Р.

**Подпись руки *Тагирова Б.Р.*
удостоверяется.**

ведущий канцелярией Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук МИНОБРНАУКИ России

Воеводина

